

10/067,369
2-7-2002
Group 1762

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application



2001年 2月27日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-053204

[ST.10/C]:

[JP2001-053204]

出 願 人
Applicant(s):

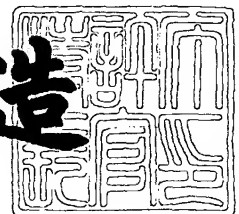
関西ペイント株式会社

RECEIVED
APR 01 2002
TC 1700

2002年 3月 1日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3012021

【書類名】 特許願

【整理番号】 10307

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D163/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント
株式会社内

【氏名】 井坂 尚志

【特許出願人】

【識別番号】 000001409

【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社

【代表者】 白岩 保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000550

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 1 分子中に少なくとも 2 個の重合性環状エーテル構造を有する化合物 (a - 1) 及び必要に応じて、1 分子中に 1 個の重合性環状構造を有する化合物 (a - 2) からなる重合性環状構造含有成分 1 0 0 重量部に基づいて、

(B) 金属トリフラート 0. 0 1 ~ 5 重量部及び

(C) 水 0. 1 ~ 2 5 0 重量部

を含有する組成物であって、該重合性環状構造含有成分 (A) は、重合性環状構造当量 (分子量 / 1 分子中の重合性環状構造数) が平均して 1 0 0 ~ 1 0 0 0 の範囲内にあることを特徴とする硬化性組成物。

【請求項 2】 金属トリフラートの金属が、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド系金属、アクチノイド系金属、マグネシウムおよび亜鉛から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載の硬化性組成物。

【請求項 3】 重合性環状構造含有成分 (A) が水に分散されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の硬化性組成物。

【請求項 4】 基材に、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の硬化性組成物を塗布し、加熱硬化させることを特徴とする硬化塗膜の形成方法。

【請求項 5】 未硬化の熱硬化性着色層の上に請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の硬化性組成物を塗装した後、加熱硬化させることを特徴とする硬化塗膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬度、光沢などの特性に優れた三次元架橋体を形成することができる、特に塗料組成物に適した水含有硬化性組成物、及び該組成物を用いた塗膜形成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術及びその課題】

従来、エポキシ基含有樹脂とカチオン重合触媒を含有する硬化性組成物が知られており、例えば、特開平10-158580号公報には、特定のエポキシ基含有樹脂と熱潜在性カチオン重合触媒を含有する塗料組成物が開示されている。しかしながら、この組成物は、湿度の影響を受けやすく塗装環境や塗装工程が大きく制約されるといった問題があった。

【0003】

また、エポキシ化合物に代表される、環状エーテル類をルイス酸やオニウム塩を開始剤として用いて、容器中で開環重合してポリエーテルを合成する方法が知られている。このポリエーテル合成分野において各種開始剤が研究されており、例えば、特開平8-502531号公報には、環状エーテル類をルイス酸である金属トリフラートを用いて重合させてポリエーテルを合成する方法が開示されている。

【0004】

さらに、米国特許第3,842,019号およびPolymer, Vol. 41, 8465-8474, 2000には多官能エポキシ化合物と金属トリフラートの組み合わせで硬化物が得られることが記されている。

【0005】

一方、硬化性組成物が、有機溶剤希釈型である場合には、有機溶剤の揮散による地球環境保全上の問題があることから、地球環境保全上好適な水希釈型などの硬化性組成物の開発が求められている。

【0006】

本発明の目的は、塗装環境、塗装条件の影響を受けにくく、重合触媒を多く使用しないでも比較的低い硬化温度で硬化性に優れ、硬度や物理的、化学的性能に優れた硬化物を得ることができる水含有硬化性組成物を得ることである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、ルイス酸である特定の金属トリフラートを重合性環状構造含有成分のカチオン重合触媒として使

用することによって、目的とする硬化性組成物を得ることができることを見出し本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明は、(A) 1分子中に少なくとも2個の重合性環状エーテル構造を有する化合物(a-1)及び必要に応じて、1分子中に1個の重合性環状構造を有する化合物(a-2)からなる重合性環状構造含有成分100重量部に基づいて、

(B) 金属トリフラート 0.01～5重量部及び

(C) 水 0.1～250重量部

を含有する組成物であって、該重合性環状構造含有成分(A)は、重合性環状構造当量(分子量/1分子中の重合性環状構造数)が平均して100～1000の範囲内にあることを特徴とする硬化性組成物を提供するものである。

【0009】

また、本発明は、基材に、上記硬化性組成物を塗布し、加熱硬化させることを特徴とする硬化塗膜の形成方法を提供するものである。

【0010】

さらに本発明は、未硬化の熱硬化性着色層の上に上記硬化性組成物を塗装した後、加熱硬化させることを特徴とする硬化塗膜の形成方法を提供するものである。

【0011】

以下に、本発明の水含有硬化性組成物及び硬化塗膜の形成方法について詳細に説明する。

【0012】

【発明の実施の形態】

まず、本発明の硬化性組成物について詳細に説明する。

本発明の硬化性組成物は、下記の重合性環状構造含有成分(A)と金属トリフラート(B)とを必須成分として含有する。

【0013】

重合性環状構造含有成分(A)

本発明組成物における重合性環状構造含有成分 (A) は、1 分子中に少なくとも 2 個の重合性環状エーテル構造を有する化合物 (a-1) からなるか、又は該化合物 (a-1) と 1 分子中に 1 個の重合性環状構造を有する化合物 (a-2) との混合物である。

【0014】

上記化合物 (a-1) における重合性環状エーテル構造を有する化合物としては、1 分子中に少なくとも 2 個の重合性環状エーテル構造を有するオキシラン類、オキセタン類、オキソラン類、オキセパン類およびジオキソラン類、トリオキサン類などの環状ホルマールなどを挙げることができる。

【0015】

また、上記化合物 (a-2) における重合性環状構造を有する化合物としては、1 分子中に 1 個の重合性環状構造を有する、オキシラン類、オキセタン類、オキソラン類、オキセパン類およびジオキソラン類、トリオキサン類などの環状ホルマールなどの環状エーテル類のほか、環状エステル類 (ラクトン)、環状アミド類 (ラクタム) および環状イミノエーテル類などを挙げるができる。

【0016】

上記化合物 (a-1) としては、環状エーテル構造当量が 70~3,000、好ましくは 80~1,500 のものを好適に使用することができる。

【0017】

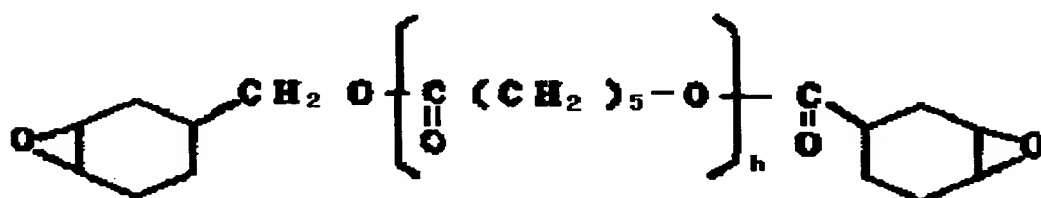
化合物 (a-1) のうち、オキシラン類としては、例えば、ジシクロペンタジエンジオキサイド、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルー3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル)メチルー3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アセタール、エチレングリコールのビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)エーテル、エチレングリコールの3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸ジエステル、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,

4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、セロキサイド2080(ダイセル化学工業(株)製、商品名、2官能エポキシ樹脂)、エポリドGT300(ダイセル化学工業(株)製、商品名、3官能脂環式エポキシ樹脂)、エポリドGT400(ダイセル化学工業(株)製、商品名、4官能脂環式エポキシ樹脂)、セロキサイド3000(ダイセル化学工業(株)製、商品名、2官能エポキシ化合物)、EHPE(ダイセル化学工業(株)製、商品名、多官能エポキシ樹脂)

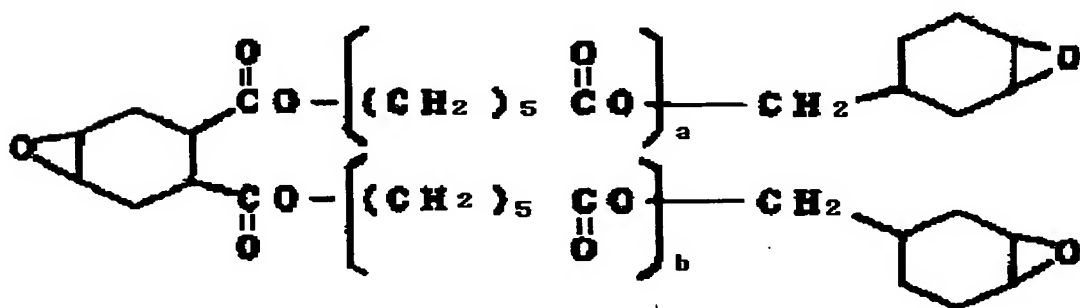
下記式

【0018】

【化1】



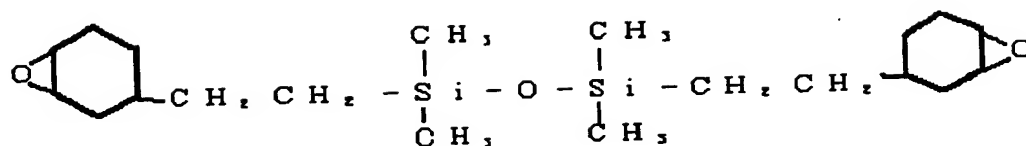
(hは1以上の整数である)



(a及びbは0以上の整数である)

【0019】

【化 2】



【0 0 2 0】

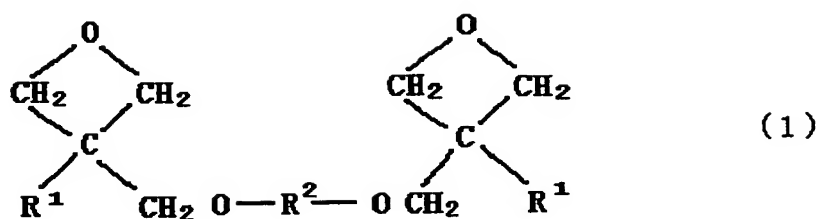
で表される化合物、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、スピログリコールジグリシジルエーテル、2, 6-ジグリシジルフェニルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ブタジエンジオキサイド、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、リモネンジオキサイド、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシフェノールノボラック樹脂などの 2 個以上のエポキシ基を含有する化合物；グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートのカプロラクトン変性物、3, 4-エポキシビニルシクロヘキサンなどのエポキシ基含有重合性不飽和モノマーの重合体、該エポキシ基含有重合性不飽和モノマーと他の共重合性モノマーとの共重合体などを挙げることもできる。本発明において、「（メタ）アクリレート」は、アクリレート又はメタアクリレートを意味するものとする。

【0 0 2 1】

化合物（a-1）のうち、オキセタン類としては、例えば、下記式（1）

【0022】

【化3】



【0023】

(上記式中、2個の R^1 は同一又は異なって前記と同じ意味を有し、 R^2 は炭素原子数1～6のアルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、キシレン基、炭素原子数4～30のポリアルキレンオキシ基を表す)で示される化合物などを挙げることができる。

【0024】

化合物(a-1)のうち、オキシラン類とオキセタン類を両方とも有するものとして、3-エチル-3-(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)オキシメチルオキセタン、3-エチル-3-グリシジルオキシメチルオキセタンなどを挙げることができる。

【0025】

1分子中に1個の重合性環状構造を有する化合物(a-2)としては、重合性環状構造の当量が70～1,000、好ましくは80～500のものを好適に使用することができる。

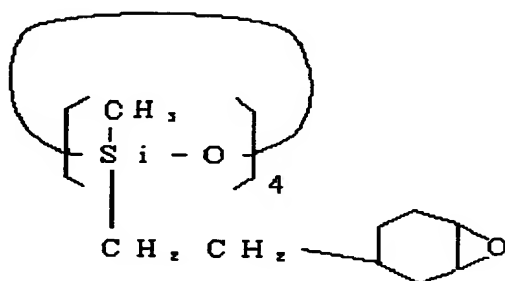
【0026】

化合物(a-2)のうち、環状エーテル類としては、例えば、グリシドール、スチレンオキシド、アルキルモノエポキシド、フェニルグリシジルエーテル、アルキルモノグリシジルエーテル、カージュラE10(シェルケミカル社製)、グリデックスN10(エクソン社製、商品名)、アラルダイトPT910(チバガイギー社製、商品名)などのアルキルグリシジルエステル、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、3,4-

エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートのカプロラクトン変性物、
3, 4-エポキシビニルシクロヘキサン、シクロヘキセンオキサイド、 α -ピネンオキサイド、（3, 4-エポキシシクロヘキシル）メチルアルコール、（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、下記式

【0027】

【化4】



【0028】

で表される化合物などのオキシラン類；

3-エチル-3-メトキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-エトキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-ブトキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-ヘキシルオキシメチルオキシセタン、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-アリルオキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-(2'-ヒドロキシエチル)オキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-(2'-ヒドロキシ-3'-フェノキシプロピル)オキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-(2'-ヒドロキシ-3'-ブトキシプロピル)オキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-(2'-ブトキシエチル)オキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-ベンジルオキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-(p-tert-ブチルベンジルオキシメチル)オキシセタン、3-エチル-3-メタクリロイルオキシメチルオキシセタン、3-エチル-3-アクリロイルオキシメチルオキシセタンなどのオキシセタン類；

テトラヒドロフラン、テトラヒドロフルフリルアルコールなどのオキシラン類、オキシセパンなどのオキシセパン類、1, 3-ジオキシソランなどのジオキシソラン類および1, 3, 5-トリオキサンのトリオキサン類などを挙げることができ

る。

【0029】

環状エステル類（ラクトン）としては、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、エナントラクトン、3-メチル- β -プロピオラクトン、3-メチル- γ -ブチロラクトン、3-メチル- δ -バレロラクトン、3-メチル- ϵ -カプロラクトン、4-メチル- ϵ -カプロラクトン、3, 3, 5-トリメチル- ϵ -カプロラクトンなどが挙げられる。

【0030】

環状アミド（ラクタム）としては、アゼチジノン、ピロリドンおよび ϵ -カプロラクタムなどが挙げられる。

【0031】

環状イミノエーテル類としてはオキサゾリン、オキサジンなどが挙げられる。

【0032】

これらの重合性環状構造を有する化合物は、単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0033】

重合性環状構造含有成分（A）における重合性環状構造当量（分子量／1分子中の重合性環状構造数）は、平均して100～1000、特に120～700の範囲内であり、重合性環状構造含有成分（A）において、前記化合物（a-1）と上記化合物（a-2）との配合割合は、両者の合計100重量部に基いて、下記の範囲内にあることが硬化性の面から好適である。

化合物（a-1）：20～100重量部、好ましくは40～100重量部、

化合物（a-2）：0～80重量部、好ましくは0～60重量部。

【0034】

金属トリフラート（B）

本発明組成物の（B）成分である金属トリフラートは、重合性環状構造含有成分（A）のカチオン重合触媒として働くものであり、トリフルオロメタンスルホン酸金属塩である。前述のように金属トリフラートをカチオン重合触媒として用いることにより重合性環状構造含化合物を重合および三次元架橋せしめることが

知られている。

【0035】

一方、金属トリフラートは水に比較的安定なルイス酸として知られており、特に周期表3族や特定の金属は水に安定であることが知られている（小林修、J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 8287-8288など参照）。

【0036】

上記金属トリフラートの金属は、硬化性、着色、ポットライフなどの点から、周期表3族の金属、マグネシウムおよび亜鉛から選ばれる少なくとも1種のものが好適である。周期表3族の金属としては、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド系金属、アクチノイド系金属を挙げることができる。金属トリフラートの金属としては、なかでも亜鉛が好適である。これらの金属トリフラートは単独もしくは併用して用いることができる。

【0037】

本発明において、金属トリフラート（B）の配合量は、前記重合性環状構造含有成分（A）100重量部に基いて、0.01～5重量部、特に0.05～2重量部の範囲内にあることが硬化性及び硬化物が着色し難い点から好適である。

【0038】

本発明組成物においては、水が存在し、通常、金属トリフラートが水に溶解されている。本発明組成物における水の量は、前記重合性環状構造含有成分（A）100重量部に基いて、0.1～250重量部、特に1～100重量部の範囲内にあることが好適である。

【0039】

金属トリフラートは水に容易に溶解し、しかも上記のように水に比較的安定で、加水分解しにくい。また、水が存在すると重合反応における触媒活性が低下するので、本発明の硬化組成物は貯蔵性が非常に良好である。加熱して硬化時に水を揮散させることによって重合反応が進行し硬化する。

【0040】

本発明の硬化性組成物は重合性環状構造含有成分（A）が水に分散されていてよい。この時、重合性環状構造含有成分を分散させるために乳化剤、分散剤、

懸濁安定剤など分散助剤を用いることができる。これらの乳化剤、分散剤、懸濁安定剤は特に制限はないが、例えば、アニオンタイプ、カチオンタイプ、ノニオンタイプ、アニオンーノニオンタイプ、双性イオンタイプなどの乳化剤、分散剤、懸濁安定剤が挙げられ、特にノニオンタイプ、アニオンタイプ、アニオンーノニオンタイプが望ましい。

【 0 0 4 1 】

本発明の硬化性組成物は、前記重合性環状構造含有成分（A）、上記金属トリフラート（B）および水（C）を必須成分として含有するものであり、さらに必要に応じて、有機溶剤、反応性希釈剤、顔料、紫外線吸収剤、塗面調整剤、酸化防止剤、流動性調整剤、ワックス等を含有することができる。

【 0 0 4 2 】

該硬化性組成物を水分散する場合には、ホモジナイザーのような高速せん断を利用した攪拌機が使用できる。また硬化性組成物の粘度が高く、分散困難な場合、硬化性組成物に溶剤を加え、粘度を低くして分散させたのち、脱溶剤を行うことで水分散した硬化性組成物を作成することができる。分散手順は懸濁安定剤を予め水に溶解させた水溶液に硬化性組成物を加えて分散させても良いし、あるいは硬化性組成物に懸濁安定剤を配合し、これに水を加えて分散しても良い。

【 0 0 4 3 】

本発明の硬化塗膜の形成方法（第1の形成方法）は、基材に、上記硬化性組成物を塗布し、加熱硬化させる硬化塗膜の形成方法である。基材は、上記硬化性組成物を塗布でき、かつ加熱硬化に対する耐熱性を有するものであれば、特に制限なく使用することができる。塗装手段としては、例えば、ロールコート塗装、カーテンフローコート塗装、スプレー塗装などを挙げることができる。

【 0 0 4 4 】

該硬化性組成物は、通常、塗装膜厚が乾燥塗膜厚で約2～80 μm の範囲内となるように塗装され、その焼付条件は、通常、素材到達温度が50～220℃となる範囲が好適である。

【 0 0 4 5 】

本発明の硬化塗膜の形成方法（第2の形成方法）は、未硬化の熱硬化性着色層

の上に上記硬化性組成物を塗装（ウェットオンウェット塗装）した後、加熱硬化させる硬化塗膜の形成方法である。

【0046】

この第2の形成方法としては、具体的には、例えば、前記硬化組成物をクリヤー層形成用塗料として用い、未硬化の熱硬化性着色層の上へ前記硬化性組成物を塗装（ウェットオンウェット塗装）して焼き付ける2コート1ベーク塗装方法や、第1着色層、第2着色層及びクリヤー層としての前記硬化組成物を順次塗装（ウェットオンウェット塗装）して同時に焼き付ける3コート1ベーク塗装方法などを挙げることができる。これらの方法は、一例を示しただけで、未硬化の熱硬化性着色層は、塗料、インキに限らず、未硬化（半硬化も包含する）の着色層の上に前記硬化組成物を塗布し加熱硬化する方法は、本発明の硬化塗膜の形成方法に包含される。例えば、着色層は水性塗料などにおいて一般的に行われているプレヒート工程によって、水、溶剤の除去や半硬化などを行っても、上記第2の形成方法の範疇を逸脱するものではない。また、未硬化の熱硬化性着色層はそれ自身が単独で硬化しなくても、上に塗布された層からの硬化剤の移行などによって硬化させることもできる。

【0047】

上記第2の形成方法において、前記第1の形成方法において使用できる被塗物と同様のものを使用でき、なかでも、例えば自動車車体、自動車部品、家電製品、飲料缶、金属シートなどの部材に好適に塗装することができる。また、塗装手段、塗装膜厚、焼付条件とも前記第1の形成方法における同様の方法、条件にて行なうことができる。

【0048】

【実施例】

下記の諸例で本発明をさらに具体的に説明する。本発明はこれらの例に限定されるものではない。また「部」は重量基準による。

【0049】

合成例1 アクリル懸濁安定剤溶液（a）の合成

攪拌器、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置

に、*n*-ブタノール65部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行ない、加熱して110℃に保持した。この中に、RMA-450M（日本乳化剤（株）社製、ポリエチレンオキサイド（45量体）メタクリレート）20部、2-ヒドロキシエチルアクリレート10部、*n*-ブチルアクリレート20部、スチレン30部、アクリル酸10部、2-エチルヘキシルアクリレート10部及び2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)2部からなる混合物を3時間かけて滴下した。滴下終了後、30分間熟成し、さらに2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)0.5部、*n*-ブタノール10部の混合物を1時間かけて滴下し、その後30分熟成した。その後ジメチルエタノールアミンで0.7当量中和し、脱イオン水を加え、樹脂濃度が30重量%となるまで希釈しアクリル懸濁安定剤溶液（a）を得た。

【0050】

合成例2 オキシラン環含有アクリル樹脂混合溶液（b-1）の合成

攪拌器、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、セロキサイド2021P（ダイセル化学工業（株）製、商品名、2官能エポキシ化合物、エポキシ当量約130）を650部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行ない、加熱して165℃に保持した。この中に、スチレン50部、*n*-ブチルアクリレート150部、2-エチルヘキシルアクリレート75部、2-ヒドロキシエチルアクリレート75部、グリシジルメタクリレート150部及び2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)50部からなる混合物を4時間かけて滴下した。滴下終了後、30分間熟成し、さらに2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)2.5部、セロキサイド2021P 25部の混合物を1時間かけて滴下し、その後30分間熟成することにより、不揮発分含有率94%、ガードナー粘度（20℃）X⁺の、アクリル樹脂とセロキサイド2021Pとの混合溶液（b-1）を得た。得られた混合溶液（b-1）中のアクリル樹脂（固形分）は水酸基価72mg KOH/g、数平均分子量1510、重量平均分子量2330であった。

【0051】

合成例3 オキセタン環含有アクリル樹脂混合溶液（b-2）の合成

攪拌器、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置

に、セロキサイド2021Pを650部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行ない、加熱して165℃に保持した。この中に、スチレン50部、*n*-ブチルアクリレート150部、2-エチルヘキシルアクリレート75部、2-ヒドロキシエチルアクリレート75部、3-エチル-3-メタクリロイルオキシメチルオキシセタン150部及び2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)50部からなる混合物を4時間かけて滴下した。滴下終了後、30分間熟成し、さらに2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)2.5部、セロキサイド2021P 25部の混合物を1時間かけて滴下し、その後30分熟成することにより、不揮発分含有率94%、ガードナー粘度(20℃)Yの、アクリル樹脂とセロキサイド2021Pとの混合溶液(b-2)を得た。得られた混合溶液(b-2)中のアクリル樹脂(固形分)は水酸基価72mg KOH/g、数平均分子量1440、重量平均分子量2190であった。

【0052】

合成例4 アクリル樹脂水分散液(c-1)の合成

反応容器内に脱イオン水140部、「Newcol 707SF」(日本乳化剤(株)製、商品名、界面活性剤、固形分30%)2.5部及び80部の下記単量体混合物(1)を加え、窒素気流中で攪拌混合し、60℃で3%過硫酸アンモニウム4部及び脱イオン水42部からなる単量体乳化物を4時間かけて定量ポンプを用いて反応容器に加えた。添加終了後1時間熟成を行なった。

単量体混合物(1)

メチルメタクリレート	55部、
スチレン	10部、
<i>n</i> -ブチルアクリレート	9部、
2-ヒドロキシエチルアクリレート	5部、
メタクリル酸	1部。

【0053】

次に、上記反応容器内を80℃に保持し、この中に20.5部の下記単量体混合物(2)と3%過硫酸アンモニウム4部を同時に1.5時間かけて反応容器に並列滴下した。添加終了後1時間熟成し、30℃で200メッシュのナイロンク

ロスで濾過した。このものにさらに脱イオン水を加えN，N-ジメチルアミノエタノールにてpH7.5に調整し、平均粒子径0.1 μ m、T_g（ガラス転移温度）46℃、不揮発分20%のアクリル樹脂水分散液（c-1）を得た。

単量体混合物（2）

メチルメタクリレート	5部、
n-ブチルアクリレート	7部、
2-エチルヘキシルアクリレート	5部、
メタクリル酸	3部、
「Newcol 707SF」	0.5部。

【0054】

合成例5 アクリル樹脂水溶液（c-2）の合成

反応容器にエチレングリコールモノブチルエーテル60部及びイソブチルアルコール15部を加えて窒素気流中で115℃に加温した。115℃に達してから、n-ブチルアクリレート26部、メチルメタクリレート47部、スチレン10部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部、アクリル酸6部及びアゾビスイソブチロニトリル1部とエチレングリコールモノブチルエーテル5部の混合物を1時間にわたって加え、30分間熟成後50℃で200メッシュのナイロンクロスで濾過して粘度 Z_4 （ガードナー泡粘度計）、不揮発分55%の反応生成物溶液を得た。反応生成物（固形分）は、酸価47mg KOH/g、T_g40℃を有していた。反応生成物溶液をジメチルアミノエタノールで当量中和し、さらに脱イオン水を加えることによって、不揮発分50%のアクリル樹脂水溶液（c-2）を得た。

【0055】

実施例1

合成例1で得た30%懸濁安定剤用のアクリル樹脂水溶液（a）を10部、イオン交換水37部、セロキサイド2021P 100部および亜鉛トリフレート0.5部を配合し、ホモジナイザーを用いて17000rpmで10分間混合することにより、不揮発分約70%の水性硬化性組成物を得た。

【0056】

実施例 2 ～ 13

後記表 1 に示す組成とする以外、実施例 1 と同様にして各硬化性組成物を得た。

【0057】

比較例 1

硬化触媒として、カチオン重合触媒として一般的なホウフッ化亜鉛 $[\text{Zn}(\text{BF}_4)_2]$ を用いて、同様に硬化組成物の調製および評価を行った。

【0058】

表 1 において、下記の表示は、それぞれ次の意味を有する。

$\text{Zn}(\text{OTf})_2$: 亜鉛トリフレート

$\text{Mg}(\text{OTf})_2$: マグネシウムトリフレート

$\text{Yb}(\text{OTf})_3$: イッテルビウムトリフレート

$\text{Gd}(\text{OTf})_3$: ガドリニウムトリフレート

ニューコール 504 (25) : 日本乳化剤 (株) 社製、商品名、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルの 25% 水溶液。

ニューコール 562 SF : 日本乳化剤 (株) 社製、商品名、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩の 60% 溶液。

【0059】

上記実施例 1 ～ 13 及び比較例 1 で得た各硬化性組成物について、硬化性、塗膜硬度、塗膜の着色について下記試験方法に基き試験を行なった。試験結果を後記表 1 に示す。

試験方法

硬化性 : 硬化性組成物をブリキ板上にアプリケーションターを用いて硬化膜厚が約 $45\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗布し、 100°C 、 120°C 及び 140°C の各温度で 30 分間加熱乾燥させた。24 時間放置した後、塗膜を単離して塗膜をアセトン中にて、還流下で 6 時間抽出を行い、抽出前後の塗膜重量から次式に従ってゲル分率 (%) を求めた。

$$\text{ゲル分率 (\%)} = (\text{抽出後の塗膜重量} / \text{抽出前の塗膜重量}) \times 100$$

塗膜硬度：硬化性組成物をブリキ板上にアプリケーションを用いて硬化膜厚が約 $45\mu\text{m}$ になるように塗布し、 140°C で30分間加熱乾燥させて試験塗板を得た。24時間放置した後、 20°C の室内にて試験塗板の塗膜面のヌープ硬度を測定した。

【0060】

塗膜の着色：上記塗膜硬度の試験に用いた試験塗板の塗膜の着色程度を目視にて評価した。表において、無は、着色が認められず良好であることを表し、褐色は褐色に着色し不良であることを示す。

【0061】

【表1】

表1

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
硬化性組成物名称	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
セキサイト2021P	100	100	100	100	100	100	100
合成例2で得た混合溶液(b-1)							
合成例3で得た混合溶液(b-2)							
カーヂュラE-10							
3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキサソ							
ε-カプロラク톤							
$\text{Zn}(\text{OTf})_2$	0.5	1.0	0.2				
$\text{Mg}(\text{OTf})_2$				0.5			
$\text{Yb}(\text{OTf})_3$					0.5	1.0	0.2
$\text{Gd}(\text{OTf})_3$							
$\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$							
アクリル懸濁安定剤溶液(a)	10	10	10	10	10	10	10
ニューコール504(25)		4					
ニューコール562SF							
脱イオン水	37	35	37	37	37	62	37
ゲル分率 (%)	100°C焼付	75	100	0	0	80	0
	120°C焼付	100	100	97	91	100	90
	140°C焼付	100	99	100	98	100	100
塗膜硬度(KHN)	35	36	34	35	35	36	34
塗膜の着色	無	無	無	無	無	無	無

【0062】

【表 2】

表1 (続き)

	実施例						比較例	
	8	9	10	11	12	13	1	
硬化性組成物名称	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	B-1	
セロキサド2021P	100			80	80	80	100	
合成例2で得た混合溶液(b-1)		100						
合成例3で得た混合溶液(b-2)			100					
カーヂュラE-10				20				
3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセソ					20			
ε-カプロラクソ						20		
Zn(OTf) ₂		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
Mg(OTf) ₂								
Yb(OTf) ₃								
Gd(OTf) ₃	0.5							
Zn(BF ₄) ₂							1.0	
アクリル懸濁安定剤溶液(a)	10	10	10	10	10	10	10	
ニューコール504(25)								
ニューコール562SF	1							
脱イオン水	36	37	37	37	37	37	37	
ゲル分率 (%)	100℃焼付	78	90	90	70	82	72	0
	120℃焼付	99	95	96	97	96	98	0
	140℃焼付	100	98	99	99	98	98	0
塗膜硬度(KHN)	35	20	23	18	17	12	-	
塗膜の着色	無	無	無	無	無	無	無	

【0063】

水性着色ベースコート上へのウエットオンウエット塗装

調製例 1 水性着色ベースコート用塗料組成物の調製

前記合成例4で得た不揮発分20%のアクリル樹脂水分散液(c-1)275部、前記合成例5で得た不揮発分50%アクリル樹脂水溶液(c-2)40部、「サイメル350」(三井サイテック社製、商品名、メラミン樹脂)25部、「アルミペーストAW-500B」(旭化成メタルズ社製、商品名、メタリック顔料であるアルミニウム粉のペースト)20部、エチレングリコールモノブチルエーテル20部及び脱イオン水253部を混合し、「チクゾールK-130B」(共栄社油脂化学工業社製、商品名、増粘剤)を添加して、B型粘度計(ローター回転数6rpm)で3000mPa・s(ミリパスカル・秒)になるように粘度を調整して不揮発分約19%の水性着色ベースコート用塗料組成物(C-1)を

得た。

【0064】

実施例14～26及び比較例2

リン酸亜鉛化成処理を施した厚さ0.8mmのダル鋼板上にエポキシ系カチオン電着塗料を乾燥膜厚約20 μ mとなるように電着塗装し、170℃で20分間焼き付けた後、#400のサンドペーパーで研ぎ、石油ベンジンで拭いて脱脂し、次いで自動車用中塗りサーフェーサーを乾燥膜厚が約25 μ mになるようにエアスプレー塗装し、140℃で30分間焼き付けた後、#400のサンドペーパーで水研ぎし、水切り乾燥し、次いで石油ベンジンで拭いて脱脂し試験用の素材とした。

【0065】

次いで、この素材上に前記調製例で得た水性着色ベースコート用塗料組成物（C-1）を膜厚20 μ mになるように塗装し、80℃で5分間乾燥（半硬化）後、その塗面に粘度調製した（粘度30秒／フォードカップ#4／20℃）上記各実施例及び比較例の硬化性組成物を硬化塗膜で40 μ mになるようにウエットオンウエット塗装し、140℃で30分間加熱し両塗膜を硬化せしめた。

【0066】

こうして得られた試験塗板の仕上がり性、塗膜の着色、塗膜硬度を下記基準により評価した。

【0067】

仕上がり性：目視にて下記基準により判定した。

- は、平滑性、ツヤ、鮮映性が良好で異常が認められない、
- △は、平滑性、ツヤ、鮮映性のいずれかがやや劣る、
- ×は、平滑性、ツヤ、鮮映性のいずれかが顕著に劣る。

【0068】

塗膜の着色：塗膜の着色程度を目視にて評価した。下記表2において、無は、着色が認められず良好であることを表し、褐色は褐色に着色し不良であることを示す。

【0069】

塗膜硬度：試験塗板の塗装面のヌーブ硬度（20℃）を測定した。

【0070】

【表3】

表2

例 No.	実施例						
	14	15	16	17	18	19	20
硬化性組成物名称	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
仕上がり性	○	○	○	○	○	○	○
着色	無	無	無	無	無	無	無
ヌーブ硬度	25	24	24	23	26	26	24

【0071】

【表4】

表2(続き)

例 No.	実施例						比較例
	21	22	23	24	25	26	2
硬化性組成物名称	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	B-1
仕上がり性	○	○	○	○	○	○	未硬化
着色	無	無	無	無	無	無	無
ヌーブ硬度	25	10	15	9	8	5	-

【0072】

【発明の効果】

本発明の硬化性組成物は、実施例からもわかるように、焼付時の着色がなく、硬度、仕上り性などの特性に優れた三次元架橋体を形成することができる水含有硬化性組成物であり、水性塗料などに極めて有用である。本発明の硬化塗膜の形成方法によると、ウェットオンウェット塗装においても、焼付時の着色がなく、硬度、仕上り性などの特性の良好な塗膜が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塗装環境、塗装条件の影響を受けにくく、重合触媒を多く使用しないでも低温での硬化性に優れ、硬度などの性能に優れた硬化物を形成できる水含有硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 1分子中に少なくとも2個の重合性環状エーテル構造を有する化合物(a-1)及び必要に応じて、1分子中に1個の重合性環状構造を有する化合物(a-2)からなる重合性環状構造含有成分100重量部に基づいて、(B)金属トリフラート 0.01~5重量部及び(C)水 0.1~250重量部を含有する組成物であって、該重合性環状構造含有成分(A)は、重合性環状構造当量(分子量/1分子中の重合性環状構造数)が平均して100~1000の範囲内にあることを特徴とする硬化性組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-053204
受付番号	50100277898
書類名	特許願
担当官	第六担当上席
作成日	平成13年 2月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成13年 2月27日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001409]

1. 変更年月日	1990年 8月 9日
[変更理由]	新規登録
住 所	兵庫県尼崎市神崎町33番1号
氏 名	関西ペイント株式会社